Condensationen von Oxalester

mit

Derivaten des Acetessigesters.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Robert Brass

aus Hohenstadt (Mähren).

Tübingen

Verlag von Franz Pietzcker

1904.

Von der Fakultät angenommen den 16. Dezember 1904.

Druck von G. Schnürlen in Tübingen.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547016_0114

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr W. Wislicenus im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr W. Wislicenus, für die liebenswürdige Unterstützung und das Interesse, das er meinen Arbeiten entgegenbrachte, den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Der Typus der Oxalestercondensationen ist die von W. Wislicenus im Jahre 1886 aufgefundene Synthese des Oxalessigesters [1])

$$COOC_2H_5 . COOC_2H_5 + CH_3 . COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} COOC_2H_5 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

welche sich auf eine grosse Anzahl anderer Ester und nach Claisen auch auf Ketone anwenden lässt. Die Vorbedingung für diese Synthese ist bekanntlich die Anwesenheit eines reaktionsfähigen Metheus (CH_2), in das der Oxalester und mit ihm die Ester anderer starker organischer Säuren unter dem Einfluss von Natriumäthylat eingreifen.[2]) Reaktionsfähig wird das Methen durch die Nachbarschaft einer doppelten oder dreifachen Bindung.[3]) Es ist klar, dass unter solchen Bedingungen das Gebiet dieser Synthesen ein grosses und nicht in kurzer Zeit zu erschöpfendes ist. Nur eine Gruppe von Substanzen, die ihrer Konstitution nach mit Oxalester kondensierbar sein sollte, versagt. Es sind diejenigen Verbindungen, welche für sich auf das Condensationsmittel Natrium oder Natriumäthylat unter Bildung von Natriumverbindungen einwirken. Das sind vor allem die β-Diketoverbindungen, als deren typischer Vertreter der Acetessigester gelten kann.

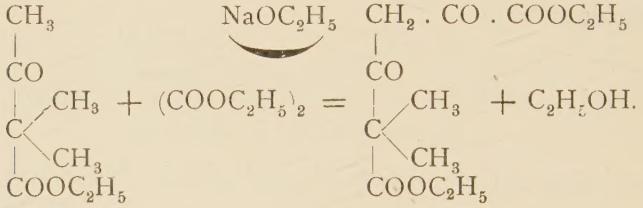
1) B. XIX. 3225.

2) vergl. W. Wislicenus und A. Böcker, Ann. 285. 11.

3) vergl. Thiele B. XXXIII. 666 [1900] und W. Wislicenus B. XXX 1479 [1897] und B. XXXIII. 771 [1900].

Er bildet bekanntlich mit Natrium eine salzartige Verbindung. $CH_3 . CONa = CH . COOC_2H_5$; diese Natriumverbindung ist offenbar sehr wenig condensationsfähig, obwohl sie eine Methylgruppe in günstiger Lage zu einer doppelten Bindung enthält.[1]) Es lässt sich aber voraussehen, dass die Condensationen gelingen, wenn man Derivate dieser Körper anwendet, welche keine Natriumverbindungen mehr geben.

So hat z. B. Conrad[2]) Oxalester mit Dimethylacetessigester condensieren können.



Allgemeiner Teil.

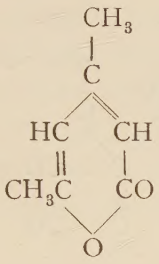
Ich habe mir nun zur Aufgabe gestellt, Abkömmlinge des Acetessigesters, die den obigen Bedingungen genügen, mit Oxalester zu condensieren. Nicht in allen Fällen liess sich ein günstiges Resultat erzielen, es traf sich häufig, dass die Condensationsprodukte zwar nachweisbar waren, aber sich schlecht reinigen liessen, so dass ich mich in einigen Fällen mit qualitativen Reaktionen begnügen musste. In einigen Fällen wurde beobachtet, dass die Versuchsobjekte sich mit sich selbst condensierten und den Oxalester unverändert zurückliessen.

---

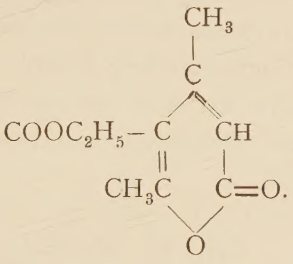
1) In der Litteratur existiert eine einzige Angabe, welche von dieser Regel eine Ausnahme zu machen scheint, das ist die Condensation von Cyanessigester mit Oxalester. (Bertini G. 31 [1] 587. [1901].)

2) B. XXXIII 3833.

Zu den Verbindungen, welche der Oxalestercondensation zugänglich waren, gehörten die folgenden: Mesitenlakton,

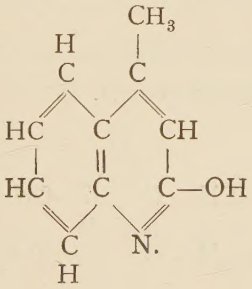


welches durch Condensation von Acetessigester mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden kann, condensiert sich mit einem sowohl als mit zwei Molekülen Oxalester; es sind also beide Methylgruppen reaktionsfähig. Nicht völlig deutlich war das Resultat bei Isodehydracetsäureester,



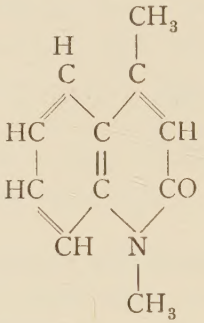
der dieselbe Atomgruppierung besitzt wie das Mesitenlakton.

Wenn man Acetessigester nach Knorr[1]) mit Anilin condensiert, erhält man das α-Oxylepidin



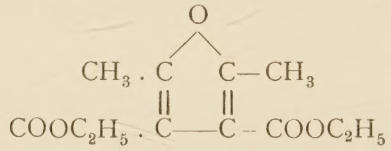
1) Ann. 236. 69.

Da dieses eine Natriumverbindung gibt, war es nicht mit Oxalester condensierbar. Wohl aber gelang die Synthese mit dem Methyllepidon



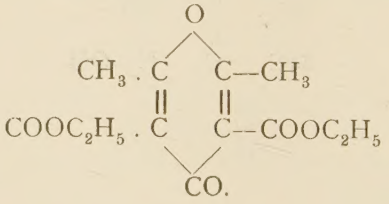
Hiebei wurde allerdings nicht der Ester, sondern die Methyllepidonoxalsäure selbst erhalten.

Der durch Verbindung zweier Acetessigestermoleküle entstehende Diacetbernsteinsäureester lässt sich wiederum selbst, weil er eine Natriumverbindung liefert, nicht mit Oxalester verbinden. Dagegen tut dies der aus ihm durch Wasserabspaltung gewonnene Dimethylfurandicarbonsäureester.

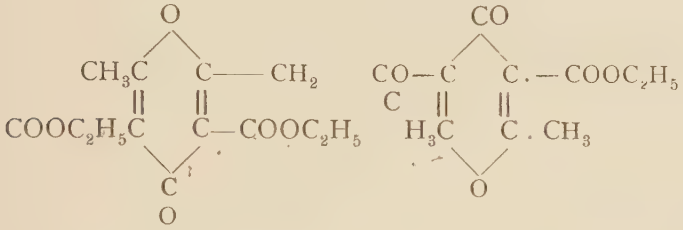


und zwar gelingt hier die Synthese besser mit zwei Molekülen Oxalester.

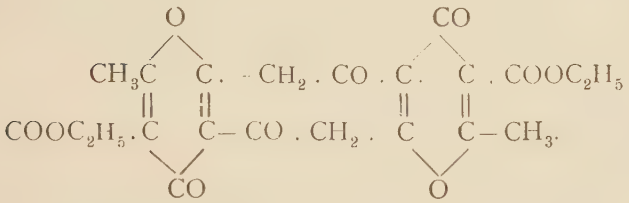
Kupferacetessigester condensiert sich mit Phosgen zu Dimethylpyrondicarbonsäureester.



Bei diesem trat etwas Unerwartetes ein. Wenn man Dimethylpyrondicarbonsäureester mit Oxalester und Natriumäthylat zusammenbringt, so bleibt der Oxalester unangegriffen und es condensieren sich zwei Moleküle des Esters untereinander. Und zwar kann man eine Verknüpfung der beiden Moleküle, die durch Vermittlung der Methylgruppe des einen und der Carbäthoxylgruppe des anderen erfolgt, nicht nur einfach, sondern auch doppelt erzielen. Es resultieren die Körper



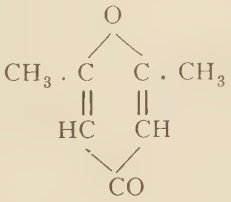
und



Eine solche Condensation zweier Moleküle untereinander liess sich auffallender Weise bei dem oben erwähnten Dimethylfurandicarbonsäureester nicht durchführen.

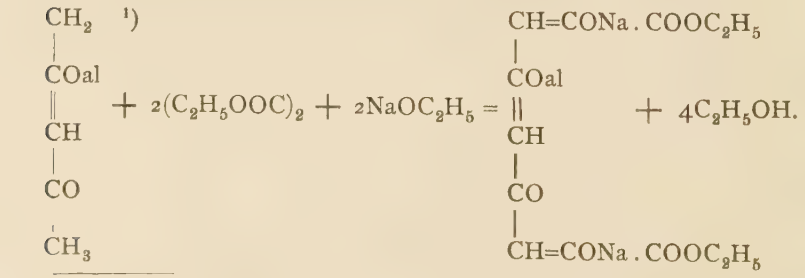
Das Verhalten des Dimethylpyrondicarbonsäureesters ist umso auffallender, als eine Condensation der Methylgruppen mit Oxalester sofort erfolgt, wenn die Carbäthoxylgruppen abgespalten sind.

Das Dimethylpyron



verbindet sich nämlich sowohl mit einem als auch mit zwei Molekülen Oxalester. Dieses letztere Condensationsprodukt zeigte auffallende, wenn auch für die Verarbeitung nicht gerade angenehme Eigenschaften. Es fällt aus der Lösung seiner Natriumverbindung beim Ansäuern als ein völlig amorpher in allen organischen Lösungsmitteln ausser Eisessig unlöslicher Niederschlag aus und unterscheidet sich dadurch von allen übrigen Oxalester-Condensationsprodukten, die entweder Öle oder krystallisierte Verbindungen sind.

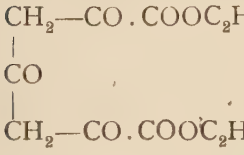
Unter den Metallverbindungen des Acetessigesters sind die Ferri- und Aluminiumverbindungen, abgesehen von der intensiven Färbung der ersteren durch die Leichtigkeit ihrer Bildung und ihre Beständigkeit um so mehr auffallend, als der Acetessigester eine schwache Säure ist, während Eisen- und Aluminiumhydroxyd nur schwach basische Eigenschaften besitzen. Sie erinnern darin an gewisse komplexe Verbindungen, welche Eisen und Aluminium mit Hydroxylhaltigen organischen Substanzen bilden. Offenbar ist in diesen Verbindungen das Metall verhältnismässig fest und nicht oder wenig abdissociierbar gebunden. Diese Metallverbindungen zeigen im Einklange damit und im Gegensatze zu den Natriumverbindungen wieder die Fähigkeit zur Condensation. Beim Acetessigester war allerdings das Produkt seiner grossen Zersetzlichkeit wegen nicht in freiem Zustand zu fassen, dagegen liessen sich Ferri- und Aluminiumacetylaceton leicht mit zwei Molekülen Oxalester verbinden.



1) al = $^1/_3$ Al.

Es entstehen dabei, wie aus der Gleichung hervorgeht, eigenartige Natrium-Aluminium beziehungsweise -Ferriverbindungen, aus denen sich das Natrium mit gewöhnlicher 15prozentiger, Eisen und Aluminium aber glatt erst mit einer beträchtlich konzentrierteren Schwefelsäure herausnehmen liessen. Man erhielt den Acetylacetondioxalester in Form schöner goldgelb gefärbter Krystalle. Es mag hiebei auf eine auffallende Beziehung zwischen folgenden drei ihrer Konstitution nach gewisse Analogien zeigenden Verbindungen hingewiesen werden.

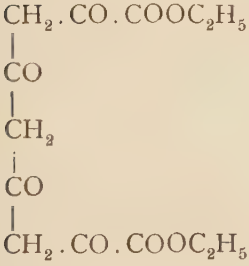
I. Acetondioxalester [1])



Schm.P. 103—104°

weisse bis gelbe Prismen.

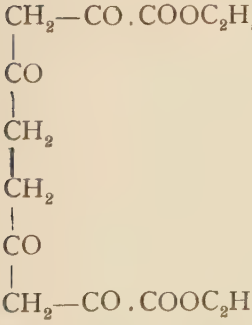
II. Acetylacetondioxalester



Schm.P. 101—102°

goldgelbe Blättchen.

III. Acetonylacetondioxalester [2])



Schm.P. 100—101°

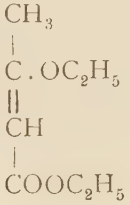
weisse Blättchen.

1) Claisen, B. XXIV. 111.

2) Gray, B. XXXIII. 1220.

Man beachte die fast zusammenfallenden Schmelzpunkte und die Farbenunterschiede, die sich auch bei gewissen Salzen zeigen. So bildet I. ein gelbgrünes Kupfer- und ein goldgelbes Bleisalz, bei II. sind die entsprechenden Metallsalze rotbraun, beziehungsweise hellrot gefärbt.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass sich Oxalester auch mit Aethoxycretonsäureester



zu einer tief rot gefärbten Natriumverbindung condensieren lässt.

Experimenteller Teil.

I. Methode der Condensationen.

Die Condensationen mit Oxalester wurden mit Natriumäthylat ausgeführt. Dasselbe wurde zu jedem Versuch frisch bereitet, indem eine gewogene Menge Natrium in ganz absolutem, über gebranntem Marmor getrockneten und über Natrium abdestillierten Alkohol gelöst wurde. Der überschüssige Alkohol wurde im Wasserstoffstrom aus dem Ölbade bei 200° abdestilliert und das schneeweise Natriumäthylat rasch in heisser Schale gepulvert. Es wurde dann zuerst mit wenig absolutem Aether, der über Natrium getrocknet war, übergossen und dann reiner Oxalester in berechneter Menge hinzugegeben. Zeigte der Oxalester saure Reaktion, so wurde er vorher destilliert. Unter Erwärmung löste sich das Aethylat zu einer trüben Flüssigkeit auf, die dann mit der Lösung des anderen Komponenten versetzt wurde. Je nach der Lös-

lichkeit des letzteren wurde hiebei Aether, Benzol, oder absoluter Alkohol verwendet. Das Reaktionsgemisch blieb einige Tage stehen und wurde, wenn sich keine Natriumverbindung ausschied, kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Hatte sich eine Natriumverbindung abgeschieden, so wurde diese abfiltriert, wobei mit Vorteil die v. Loeben'sche Filterpresse[1]) benutzt wurde. Die Natriumverbindungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Reaktionsprodukt in der Regel ausgeäthert, falls es nicht direkt im festen Zustande ausfiel.

Das ätherische Filtrat wurde mit Wasser geschüttelt, welches noch etwas Natriumverbindung löste. Die ätherische Schicht enthielt dann die unveränderten Ausgangsmaterialien, deren Wägung häufig ein Urteil über den quantitativen Verlauf des Prozesses gestattete.

II. Condensationen mit Mesitenlakton und Isodehydracetsäureäthylester.

1. Darstellung der Ausgangsmaterialien.[2])

500 g Acetessigester wurden mit 1250 g konzentrierter Schwefelsäure langsam und unter Abkühlen versetzt und das Gemenge 10—14 Tage stehen gelassen. Die Masse wurde dann in das dreifache Volumen Wasser gegossen, der nach längerem Stehen abgeschiedene Krystallbrei abgesaugt und in einer Mischung von Aether und Chloroform, welche spezifisch leichter als Wasser war, aufgenommen. Diese Lösung wurde dann vorsichtig mit einer konzentriert wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat geschüttelt. Aus dem Chloroform-Aether-Auszug wurde nach dem Abdampfen der Lösungsmittel und Fraktionieren unter vermindertem Druck der reine Isodehydracetsäureäthylester, aus der wässrigen Lösung durch

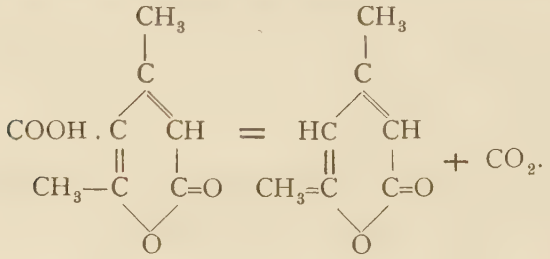
1) Chem. Centralblatt 1900 I. 81.

2) Anschütz, Bendix und Kerp, Ann. 259. 181.

Neutralisieren mit Salzsäure die Isodehydracetsäure gewonnen. Aus der letzteren wurde durch wiederholtes Destillieren im Vakuum das Mesitenlakton dargestellt, das unter 11 mm Druck bei 126° als farbloses, rasch erstarrendes Öl überging. Aus 500 g Acetessigester wurden bei mehreren Versuchen folgende Ausbeuten erhalten:

100 g Isodehydracetsäureäthylester.
90 g Isodehydracetsäure und daraus
20 g Mesitenlakton.

Bei der Destillation von Isodehydracetsäure tritt Kohlendioxyd aus und es entsteht Mesitenlakton nach der Gleichung



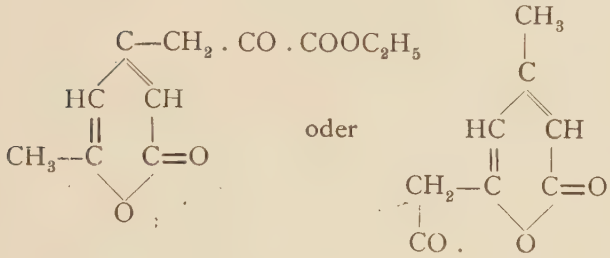
2. Condensation von Mesitenlakton mit einem Molekül Oxalester.

Beim Zusetzen des Mesitenlaktons in ätherischer Lösung zur Oxalester-Natriumäthylatlösung färbt sich die Flüssigkeit tief orangegelb und es fällt nach kurzem das Natriumsalz in gelbroten Massen aus. Nach dem Abfiltrieren löst sich der grösste Teil in kaltem Wasser auf. Aus dieser wässrigen. Lösung wurde durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern ein durch ölige Beimengungen stark verunreinigtes krystallisiertes Produkt erhalten. Durch Abstreichen auf den Thonteller und zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt, zeigte der Körper den Schmelzpunkt 124 bis 126°. Er war in Benzol, Alkohol und Aether leicht, in Ligroin und Gasolin kaum löslich. Aus Benzol fielen stern-

förmig angeordnete hellgelbe Nädelchen aus. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid intensive Braunfärbung. Bei der Analyse gaben:

0,1468 g Substanz 0,3155 g CO_2 und 0,0724 . H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5$.	Gefunden.
C 58,9%	58,6%
H 5,4%	5,5%



Der in Wasser schwer lösliche Teil des Natriumsalzes ist kurz nach dem Waschen mit Wasser hellgelb gefärbt, färbt sich aber an der Luft rasch dunkler. Das daraus durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern gewonnene Produkt ist in Benzol schwer löslich, lässt sich aus Eisessig umkrystallisieren, zeigt aber auch nach wiederholtem Umkrystallisieren keinen konstanten Schmelzpunkt. Der grösste Teil schmilzt bei 180—185°.

Das Natriumsalz wurde analysiert. Eine Natriumbestimmung gab 9.04% Na.

I. 0,1722 g Substanz gaben 0,3305 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.
II. 1,1990 g „ „ 0,3716 g CO_2 „ 0,0864 g H_2O.
III. 0,1119 g „ „ 0,1992 g CO_2 „ 0,0512 g H_2O.

Gefunden: I. 52,3% C 4,9% H.
II. 50,9% C 4,9% H.
III. 48,5% C 5,1% H.

Dies würde ungefähr auf ein Salz $C_{11}H_{13}O_6$ Na stimmen, das durch Wasseraufnahme oder Sprengung des Laktonringes aus dem Natriumsalz des Condensationsproduktes entstanden sein könnte. Für ein solches berechnet sich

C 50,0%.
H 4,9%.
Na 8,7%.

Die Untersuchung wurde wegen der geringen Ausbeuten und der Schwierigkeit der Reinigung nicht weiter fortgesetzt.

3. Condensation von Mesitenlakton mit zwei Molekülen Oxalester.

Hiebei wurde zu der Oxalester-Natriumäthylatlösung nur halbsoviel Mesitenlakton als im vorhergehenden Falle zugesetzt, so dass also auf ein Molekül des letzteren zwei Moleküle Natriumäthylat und Oxalester trafen. Das Natriumsalz fällt nach kurzem fast quantitativ als schöner, tief rot gefärbter amorpher Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich ist. Versetzt man die concentriert wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich das Condensationsprodukt direkt als schmutziggelber, etwas schmieriger Niederschlag ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Eisessig gewinnt man das reine Produkt, welches bei 144—146° schmilzt und mikroskopisch kleine spindelförmige Kryställchen von hellgelber Farbe bildet. Es ist in Alkohol und Methylalkohol leicht, in Aether weniger, in Benzol, Ligroin und Gasolin schwer löslich und liefert mit Kupfer- und Nickelacetlösung bräunliche Salze. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid tritt intensive Braunfärbung ein. Mit Phenylhydrazin entsteht in ätherischer Lösung kein Niederschlag. In Alkalien löst sich das Produkt mit gelbroter Farbe.

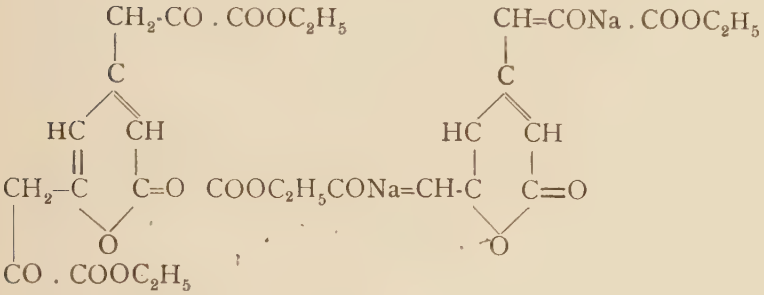
Die Analysen lieferten folgende Resultate.

0,2769 g der Natriumverbindung gaben 0,1083 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}O_8H_{14}Na_2$	12,7%
12,5% Na	

0,0924 g des Condensationsproduktes gaben 0,1892 CO_2 und 0,0444 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}O_8H_{16}$	
C 55,5%	55,8%.
H 4,9%	5,4%.



Condensationsprodukt. Natriumverbindung.

4) Versuch einer Condensation von Isodehydracetsäureäthylester mit Oxalester.

Es wurden äquimolekulare Mengen von Natriumäthylat, Oxalester und Isodehydracetsäureester angewandt. Nach Zusetzen des Isodehydracetsäureesters trat sofort intensive Braunfärbung ein und es schied sich nach Kurzem eine schleimige Masse ab. Beim Schütteln mit Wasser löste sich dieser Körper mit braunroter Farbe und beim Versetzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fiel ein rotbraunes Öl aus, welches in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine zähflüssige rotbraune Masse. Die Ausbeute betrug 45 g aus 47 g des Esters. Das frisch bereitete Produkt zeigte braunrote Eisenchloridreaktion; Kupferacetat brachte in der alkoholischen Lösung Grünfärbung hervor.

Bei der Destillation im Vakuum geht unter 30 mm Druck bei 220—230° ein dickflüssiges schwach gelb gefärbtes Öl über. Das zweimal destillierte Produkt gibt keine Eisenchloridreaktion mehr und ist in kalter Natronlauge nicht lös-

lich. Beim Kochen mit konzentrierter Natronlauge tritt nur unvollständige Lösung ein, durch Versetzen der alkalischen Lösung mit Essigsäure und Calciumchlorid kann Oxalsäure nicht nachgewiesen werden. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,2023 g Substanz gaben 0,4996 g CO_2 und 0,1370 g H_2O.
II. 0,2553 g „ „ 0,6296 g CO_2 und 0,1714 g H_2O.

Gefunden:

I.		II.	
67,4%	C.	67,3%	C.
7,6%	H.	7,5%	H.

Diese Zahlen würden für Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_3$ und $C_{18}H_{24}O_5$ stimmen. Da offenbar keine Condensation mit Oxalester, sondern nur eine Veränderung des Isodehydracetsäureesters eingetreten war, wurde das Öl nicht weiter untersucht.

III. Condensationen mit Dimethylpyron.

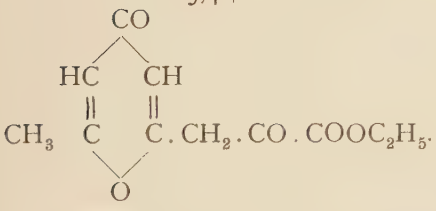
1) Condensation von Dimethylpyron mit einem Molekül Oxalester.

Die Condensation wurde in absolut ätherischer Lösung mit festem Natriumäthylat vorgenommen. Bei Zusatz der ätherischen Dimethylpyronlösung zu der Oxalester-Natriumäthylatlösung trat sofort intensive Gelbfärbung ein und nach kurzer Zeit schied sich das Natriumsalz in gelben Massen fast quantitativ ab. Im Aether blieben nach dem Ausschütteln mit Wasser geringe Mengen unveränderten Dimethylpyrons zurück. Das abfiltrierte Natriumsalz wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Dabei schied sich ein braun-weisser, flockiger Körper ab, der sich nicht ausäthern liess und der schwer zu filtrieren war. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann am Thonteller getrocknet. Der Körper ist in heissem Alkohol

löslich und scheidet sich daraus in mikroskopisch kleinen, oft sternförmig gruppierten Nädelchen ab. In kochendem Aether ist er ziemlich schwer löslich, und scheidet sich daraus in Flocken ab. In Benzol ist er nicht leicht, in Wasser schwer, in Eisessig leicht löslich. Aus der heissen wässrigen Lösung fallen winzige körnige Kryställchen aus. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung intensive Braunfärbung. In Natronlauge ist der Körper mit gelber Farbe löslich, beim Kochen entfärbt sich die alkalische Lösung, welche dann Oxalsäurereaktion zeigt. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Kupferacetatlösung auf Zusatz von Aether einen schwachen Niederschlag, beim Versetzen derselben mit ätherischem Phenylhydrazin tritt keine Trübung ein. Die konzentrierte wässrige Lösung des Natriumsalzes scheidet auf Zusatz von $CaCl_2$ einen gelben, auf Zusatz von Kupferacetat resp. Nickelacetat einen grünlichbraunen resp. gelbbraunen Niederschlag ab. Der zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Körper, welcher dann bei 174—175° schmolz,[1]) wurde analysiert.

I. 0,1420 g Substanz gaben 0,3037 g CO_2 und 0,0634 g H_2O.
II. 0,1493 g „ „ 0,3190 g CO_2 und 0,0754 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11}O_5H_{12}$	I.	II.
58,9% C.	58,3%	58,3%
5,4% H.	5,0%	5,6%



1) Nach längerem Aufbewahren ist der Körper bräunlichgelb gefärbt und zeigt den unscharfen Schmelzpunkt 178—181°, wobei er sich unter Dunkelfärbung verändert.

2) Condensation von Dimethylpyron mit zwei Molekülen Oxalester.

Die Condensation wurde mit zwei Molekülen Natriumäthylat und Oxalester auf ein Molekül Dimethylpyron in ätherischer Suspension durchgeführt. Wegen der schweren Löslichkeit des Dimethylpyrons in Aether, wurde dieses in sehr wenig absolutem Alkohol gelöst. Beim Hinzufügen dieser Lösung zu der Oxalester-Natriumäthylatlösung trat sofort intensive Gelbfärbung auf und nach kurzem Stehen schied sich das Natriumsalz als äusserst feiner, schön gelber Niederschlag ab, der sich sehr schlecht filtrieren liess. Das Natriumsalz konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden und wurde dabei in schönen, gelben nadelförmigen Kryställchen erhalten, die im Exsiccator allmählich verwitterten. Das Salz schmilzt bis 250° nicht. Bei einer Natriumbestimmung gaben 0,4486 g Substanz 0,1642 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}O_8H_{14}Na_2$	
12,5%	11,3%

Das aus Alkohol umkrystallisierte unverwitterte Produkt zeigte noch geringeren Natriumgehalt (8,73% und 8,96%). Es scheint also Krystallalkohol zu enthalten.

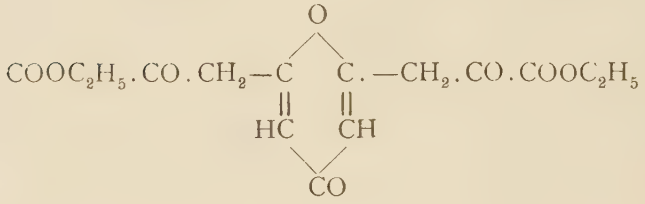
Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich eine weisslich gelbe Gallerte ab, welche für die weitere Verarbeitung sehr unangenehme Eigenschaften zeigt, da sie sich nicht ausäthern und nur sehr schlecht filtrieren lässt. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löst sie sich teilweise, scheidet sich aber beim Abkühlen unverändert wieder aus. Setzt man der schwefelsauren Suspension eine genügende Menge Natriumacetat zu, so geht die Substanz bei längerem Kochen in Lösung. Ebenso löst sie sich schon in der Kälte beim Hinzufügen von Kupferacetatlösung unter Grünfärbung, scheint also

ein leicht wasserlösliches Kupfersalz zu bilden. Zur weiteren Verarbeitung wurde die gesamte Flüssigkeit in ein hohes Standgefäss gebracht und nach längerem Zuwarten der grösste Teil der Flüssigkeit abgehebert. Dann wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und die zurückbleibende, noch stark feuchte gallertenartige Substanz auf dem Tonteller im Vakuumexsiccator getrocknet. Da die Substanz zuerst für ein saures Natriumsalz gehalten wurde, wurde eine Probe verbrannt und geglüht; sie hinterliess aber keine Asche. Das schmutzigweisse Pulver war in allen organischen Lösungsmitteln ausser Eisessig und in Wasser so gut wie unlöslich. In Eisessig löste es sich bei längerem Kochen mit rötlicher Farbe, fiel aber nur in geringen Mengen als rötlichweisses Pulver wieder aus. Auch durch Verdünnen mit Wasser und teilweises Abdunsten des Eisessigs im Vakuumexsiccator über Natronkalk wurde die Ausbeute nicht wesentlich verbessert. In Alkalien löst sich der Körper mit gelber bis roter Farbe; wendet man wenig warme Natronlauge als Lösungsmittel an, dann scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz als gelber krystallinischer Niederschlag ab. In konzentriertem Ammoniak ist der Körper gleichfalls mit gelber Farbe löslich. Beim Versetzen dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der sich verhältnismässig leicht filtrieren lässt. Es wurde nun zuerst die Abwesenheit von Stickstoff festgestellt, dann der Niederschlag durch seine Löslichkeitsverhältnisse und sein sonstiges Verhalten als die ursprüngliche Substanz charakterisiert. Die letztgenannten Eigenschaften des Körpers wurden nun zu seiner Reinigung benützt; die ammoniakalische Lösung wurde filtriert und dann mit einem geringen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, zuerst mit Wasser so lange gewaschen, bis im Waschwasser die saure Reaktion verschwunden war, und dann einigemal mit Alkohol und zuletzt mit Aether

nachgewaschen. So erhielt man einen gelblichweissen voluminösen Körper, welcher bei 216—220° schmolz und braungrüne Eisenchloridreaktion zeigte. Beim Erhitzen im Röhrchen oder am Uhrglas sublimiert unter Verkohlung der Substanz Dimethylpyron. Bei anhaltendem Kochen mit konzentrierten Alkalien wird der Ester gespalten; unter den Spaltungsprodukten konnte Oxalsäure nachgewiesen werden. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1580 g Substanz gaben 0,3182 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
II. 0,1478 g „ „ 0,2994 g CO_2 „ 0,0607 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}O_8H_{16}$.	I.	II.
55,5% C.	54,9%	55,2%
4,9% H.	4,4%	4,6%.



3) Versuch einer Condensation von Dimethylpyrondicarbonsäureester mit Oxalester.

Der Condensationsversuch wurde mit je einem Molekül Dimethylpyrondicarbonsäureester, Oxalester und Natriumäthylat in absolut ätherischer Lösung ausgeführt. Nach Zusatz der Esterlösung trat sofort lebhafte Rotfärbung auf und es schied sich nach Kurzem ein schön orangerot gefärbtes Natriumsalz in reichlicher Menge ab. Dieses wurde abfiltriert und dann in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Dabei schied sich ein rotgefärbtes Öl ab, das nach dem Ausäthern, Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Abdunsten des Aethers als zähflüssige Masse hinterblieb. Es erschien von vornherein auffällig, dass hier gegenüber

allen früher gemachten Erfahrungen — der Eintritt der Oxalestergruppen hatte sonst immer den Schmelzpunkt fester Verbindungen erhöht — in diesem Fall aus einem festen ein öliger Körper entstanden war. Auch konnte aus der ätherischen Mutterlauge der Natriumverbindung nach dem Ausschütteln mit Wasser und Abdestillieren des Lösungsmittels durch Destillation ein erheblicher Teil unveränderten Oxalesters zurückgewonnen werden. Die ausgeätherte schwefelsaure Lösung zeigte gleichfalls Oxalsäurereaktion.

Das ölige Produkt liefert, wenn man seine alkoholische Lösung mit den wässrigen Lösungen der betreffenden Metallacetate versetzt, ein braunes Nickelsalz und ein dunkelgrünes Kupfersalz. Das letztere wurde in grösseren Mengen dargestellt. Am besten verfährt man dabei so, dass man nach dem Versetzen mit Kupferacetat die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen, zunächst schmierigen Niederschlag abgiesst diesen nochmals in Alkohol löst und dann plötzlich eine grössere Menge Wasser unter gutem Umschütteln einträgt. Man erhält so einen flockigen Niederschlag, der sich gut filtrieren lässt. Das Kupfersalz ist in Alkohol, Benzol und Aether löslich, kann aber aus keinem dieser Lösungsmittel gut umkrystallisiert werden. Zur Reinigung wurde es in Benzol gelöst, filtriert und dann mit Gasolin ausgefällt. Wenn man dabei nicht vorsichtig arbeitet, scheidet sich ein dunkelgrünes Harz ab, welches sich aber nach einigem Stehen im Exsiccator leicht zu einem grünen Pulver verreiben lässt. Bei der Schmelzpunktsbestimmung beginnt das Salz bei 124° zusammenzusintern und schmilzt zwischen 130—135°. Genau lässt sich der Schmelzpunkt nicht bestimmen, da zugleich Zersetzungserscheinungen auftreten. Bei der Kupferbestimmung gaben:

I. 0,1391 g Substanz 0,0109 g CuO.
II. 0,1641 g „ 0,0129 g CuO.

Gefunden:

I	II.
6,3%	6,3%

Das Kupfersalz wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Wasser gut gewaschen und das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende rote harzige Öl analysiert.

I. 0,1577 g Substanz gaben 0,3393 g CO_2 und 0,0840 H_2O.
II. 0,1152 g „ „ 0,2466 g CO_2 und 0,0614 H_2O.

Gefunden:

	I.	II.
C	58,7%	58,5%.
H	5,9%	5,9%.

Das Öl zeigte rotbraune Eisenchloridreaktion. Gegen kochende verdünnte Schwefelsäure zeigte es sich sehr widerstandsfähig. Erst nach zwölfstündigem Kochen war ein geringer Teil mit gelber Farbe gelöst worden. Die saure Lösung, aus der sich mit Aether nichts extrahieren liess, gab nach dem Versetzen mit Natriumacetatlösung und essigsaurem Phenylhydrazin keinen Niederschlag. Da die Analysenresultate für ein Condensationsprodukt mit Oxalester nicht stimmten, wurde zunächst untersucht, ob überhaupt Oxalester eingetreten war. Da nun beim Kochen mit konzentrierter Natronlauge Oxalsäure nicht als Spaltungsprodukt nachgewiesen werden konnte, lag hier offenbar kein Condensationsprodukt mit Oxalester, sondern das Produkt einer inneren Condensation zweier Moleküle des Dimethylpyrondicarbonsäureesters vor. Für ein solches von der Zusammensetzung $C_{24}O_{11}H_{26}$ wurden folgende Prozentzahlen berechnet:

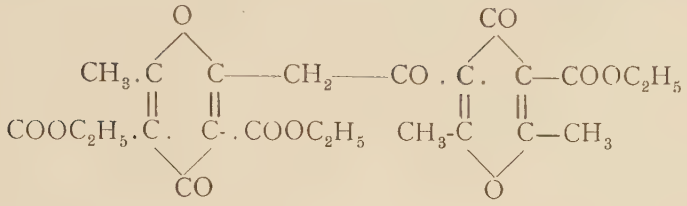
C	58,7%.
H	5,3%.

Laut oben angegebener Analysen gefunden:

I.	II.
58,7%.	58,5%.
5,9%.	5,9%.

Für eine Kupferverbindung $C_{48}O_{22}H_{50}Cu$.

Berechnet: 6,1% Cu. Gefunden: 6,3%.



4) Condensationen von zwei Molekülen Dimethylpyrondicarbonsäureester.

Um eine sichere Bestätigung zu erlangen, wurden dann noch Condensationen mit dem Ester und festem Natriumäthylat allein ausgeführt. Das Natriumäthylat wurde dabei in fein verriebenem Zustand in Aether suspendiert und die berechnete Menge des Esters in ätherischer Lösung auf einmal hinzugefügt.

A) Condensation von zwei Molekülen Dimethylpyrondicarbonsäureester mit einem Molekül Natriumäthylat.

Um zwei Moleküle des Esters unter Austritt von einem Molekül Alkohol zu verknüpfen, wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass auf ein Molekül Ester zwei Moleküle Natriumäthylat traten. Nach der Gleichung:

$$2C_{13}H_{16}O_6 = C_2H_5OH + C_{24}O_{11}H_{26}$$

müsste dann der Körper entstehen, wie er unter 3) nachgewiesen worden ist. Die Reaktion erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Anwesenheit von Oxalester. Aus dem ausgefallenen Natriumsalze wurde, wie unter 3) angegeben ist, ein Kupfersalz bereitet. Es sah äusserlich ähnlich aus, besass aber einen etwas höheren Schmelzpunkt und auch einen höheren Kupfergehalt (gefunden 8,6%, berechnet 6,1%). Es ist deshalb wahrscheinlich, dass es nicht ganz rein, sondern

mit einem höheren Condensationsprodukt des Dimethylpyrondicarbonsäureesters verunreinigt war, welches man erhält, wenn man, wie unten beschrieben, die Natriumäthylatmenge bei der Condensation vergrössert. Dass bei Gegenwart von Oxalester dieses höhere Condensationsprodukt nicht entsteht, kann daran liegen, dass der Oxalester, auch wenn er nicht in Reaktion tritt, einen Teil des Natriumäthylats an sich bindet.

B) Condensation von Dimethylpyrondicarbonsäureester mit Natriumäthylat in molekularen Mengen.

Die Reaktion verläuft beim Anwenden grösserer Mengen unter stürmischem Aufsieden des Aethers, das rotgelbe Natriumsalz scheidet sich sofort ab. Beim Zersetzen liefert dieses ein rotgelbes Öl, welches rotbraune Eisenchloridreaktion zeigt. Das Kupfersalz muss, um in reiner Form erhalten zu werden, genau so behandelt werden wie das unter 3) beschriebene. Aus Benzol mit Gasolin ausgefällt stellte es ein schön hellgrün gefärbtes, flockiges Pulver dar, das nach dem Trocknen bei 110° bei 173—174° schmilzt und sich dicht über dem Schmelzpunkt unter Braunfärbung zersetzt. Bei der Kupferbestimmung gaben

0,1087 g der bei 110° getrockneten Substanz 0,0174 g CuO.

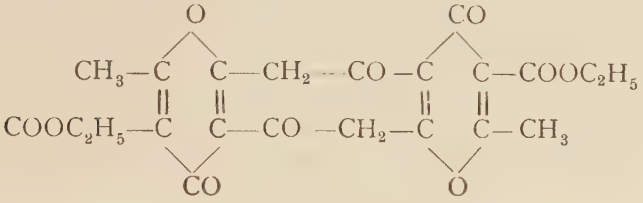
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}O_{10}H_{18}Cu$.	Cu 12,6%.
Cu 12,7%.	

Das aus dem Natriumsalz durch Zersetzen und Ausäthern erhaltene zähflüssige rote Öl gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,2453 g Substanz gaben 0,5266 g CO_2 und 0,1268 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}O_{11}H_{20}$.	
C 59,3%.	58,6%.
H 4,5%.	5,7%.

Die Differenz im Wasserstoffgehalt rührt offenbar daher, dass letzte Spuren von Wasser nur schwer aus dem dickflüssigen Öl entfernt werden können.



IV. Condensation von Dimethylfurandicarbonsäureester mit Oxalester.

Der Dimethylfurandicarbonsäureester wurde nach Knorr[1]) durch Lösen von Diacetbernsteinsäureester in concentrierter Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser, Ausäthern und Destillieren als farbloses Öl vom Siedepunkte 274° erhalten.

Die Condensationen wurden mit festem Natriumäthylat in absolut ätherischer Lösung zuerst mit einem, dann mit zwei Molekülen Oxalester vorgenommen. Bei der Condensation mit einem Molekül Oxalester tritt lebhafte Dunkelrotfärbung ein, ein Natriumsalz scheidet sich nicht ab. Dieses scheint in Aether leicht löslich zu sein, man muss wiederholt mit viel Wasser ausschütteln, um es in wässrige Lösung zu bringen. Beim Versetzen der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich ein rotes Öl aus, welches ausgeäthert wurde und nach dem Abdunsten des Aethers mit den entsprechenden Metallacetaten ein schmutzigbraunes Nickelsalz und ein braungrünes Kupfersalz lieferte. Beide waren amorph und liessen sich schlecht filtrieren. Da die Salze beim Versuche, sie umzukrystallisieren, nur harzige Massen gaben, wurde die weitere Untersuchung aufgegeben und die

1) B. XVII. 2866.

Kondensation mit zwei Molekülen Oxalester und Natriumäthylat versucht.

Dabei trat nach dem Zusammenbringen der Komponenten sofort lebhafte Dunkelrotfärbung ein und nach kurzem schied sich ein rotgelbes Natriumsalz in reichlicher Menge ab. Dieses wurde abgesaugt und im Exsiccator von Aether befreit. Es ist verhältnismässig schwer in Wasser löslich. Beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ein zähflüssiges rotes Öl ab, welches ausgeäthert wurde. Nach dem Abdunsten des Aethers lieferte die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes beim Versetzen mit den Acetatlösungen Kupfer- und Nickelsalze, von denen das erstere braungrün, das zweite schön orangegelb gefärbt war. Das Kupfersalz war zu weiterer Verarbeitung nicht geeignet, da es sich beim Kochen mit Alkohol zu zersetzen scheint. Das Nickelsalz erwies sich als beständiger und konnte aus verdünntem Alkohol, aus dem es als feinflockiger Niederschlag mit dem Schmelzpunkt 161 bis 162° ausfiel, umkrystallisiert werden. Bei längerem Kochen mit verdünntem Alkohol zersetzt sich indess auch dieses Salz, es scheidet sich dann bei weiterem Verdünnen mit Wasser ein öliger Körper aus.

Bei der Nickelbestimmung gaben:

I. 0,1628 g der nur im Exiccator getrockneten Substanz 0,191 NiO.

II. 0,2069 g — 0,193 g Ni.

Beim Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz verloren: 0,1628 g Substanz 0,0243 g.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}O_{11}H_{22}Ni + 2C_2H_5OH$.	I. 9,52%.
Ni 9,95%.	II. 9,4%.
Gewichtsverlust: 15,4%.	14,9%.

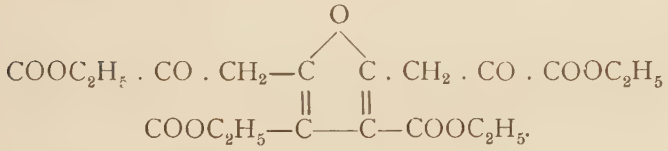
Das aus dem Natriumsalz durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure, Ausäthern, sorgfältiges Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion im Waschwasser

und Abdunsten des Aethers erhaltene Produkt zeigte butterförmige Konsistenz und gab mit Eisenchloridlösung lebhafte braungrüne Färbung. Nach längerem Stehen schieden sich aus dem Produkt feine, gelbe, sternartig angeordnete Nädelchen aus, es scheint also allmählich fest zu werden. Beim Kochen mit Natronlauge wird der Körper verseift und Oxalsäure abgespalten, die in der alkalischen Flüssigkeit durch Ansäuern mit Essigsäure und Versetzen mit Calciumchloridlösung nachgewiesen werden konnte. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0,1855 g Substanz gaben 0,3742 g CO_2 und 0,1014 g H_2O.
II. 0,1280 g „ „ 0,2581 g CO_2 und 0,0683 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}O_{11}H_{24}$.	I.	II.
C 54,6%	55,0%	54,9%
H 5,5%	6,1%	6,0%

Der Körper hat demnach die Formel:



Versuch einer Condensation von zwei Molekülen Dimethylfurandicarbonsäureester.

Im Anschluss an die beschriebenen Erfahrungen bei der Condensation von Dimethylpyrondicarbonsäureester wurde untersucht, ob auch beim Dimethylfurandicarbonsäureester eine innere Condensation eintritt. Zu diesem Zweck wurde der Ester in ätherischer Lösung mit einer absolut ätherischen Suspension von Natriumäthylat zusammengebracht. Hiebei trat auch nach längerem Stehen keine wesentliche Farbenveränderung ein. Die Lösung färbte sich schwach braun und es setzte sich nach Kurzem ein gelblich weisser Niederschlag

ab. Es wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei schied sich ein gelblich weisser Körper aus, der nur ganz schwache Eisenchloridreaktion zeigte, in Benzol kaum, in Alkohol sehr leicht löslich war, sich aus Wasser umkrystallisieren liess und mit Calciumchlorid einen flockigen Niederschlag gab. Der gereinigte Körper zeigte den Schmelzpunkt 228—229°, und erwies sich durch seine obenerwähnten Eigenschaften als Dimethylfurandicarbonsäure, für die in der Litteratur der Schmelzpunkt 230—231° angegeben ist. Es hat hier also keine Condensation stattgefunden.

V. Condensationen von β-Ketonsäureestern und β-Diketonen mit Oxalester.

1) Condensation von Aluminiumacetessigester[1]) mit Oxalester.

Nach verschiedenen Versuchen wurden mit nachfolgender Methode die besten Resultate erzielt. Es wurde eine Lösung von Kaliumalumiat bereitet, indem eine heisse konzentrierte Lösung von Aluminiumsulfat mit einer warmen Lösung des vierfachen Äquivalentgewichtes an Kaliumhydroxyd zusammengebracht, die Flüssigkeit an der Schüttelmaschine gut durchgeschüttelt und dann von noch ungelöstem Aluminiumhydroxyd abfiltriert wurde. Beim Zusammenbringen dieser Lösung mit Acetessigester scheiden sich nach einiger Zeit in reichlicher Menge Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Aether den reinen Aluminiumacetessigester vom Schmelzpunkt 76° lieferten. Dieser wurde nun in ätherischer Lösung zu der Natriumäthylat-Oxalester-Lösung hinzugefügt. Die Mengenverhältnisse waren dabei so gewählt, dass auf ein Molekül der Aluminiumverbindung 3 Moleküle Natriumäthylat

1) Conrad, Ann 188, 268.

und Oxalester trafen. Es tritt lichtgelbe Färbung ein, die allmählich intensiver wird und in orange übergeht. Nach zweitägigem Stehen wurde am Rückflusskühler erwärmt. Es schieden sich schliesslich sehr geringe Mengen eines gelblichweissen aluminiumhaltigen Niederschlags ab. Das dunkelgelbe ätherische Filtrat davon wurde mit Kupferacetatlösung geschüttelt und so ein schlecht filtrierbarer, lichtgrüner Niederschlag erhalten. Die Ausbeute daran beträgt etwa 70% des angewandten Aluminiumacetessigesters. Das Salz ist in Benzol und Alkohol spurenweise löslich. Aus Alkohol krystallisieren auf dem Uhrglas feine, sternförmig angeordnete Nädelchen. Aluminium und Kupfer konnten qualitativ nachgewiesen werden. Beim Schütteln des Produktes mit verdünnter Schwefelsäure und Aether scheidet sich sofort oxalsaures Kupfer ab, während im Aether ein farbloses Öl zurückbleibt, das die Eisenchloridreaktion und den Geruch des Acetessigesters zeigt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass der Niederschlag eine reine Verbindung ist, wie dies auch aus den unten angegebenen Analysen hervorgeht; immerhin konnte qualitativ die Anwesenheit von Aluminium, Kupfer, Oxalester und Acetessigester nachgewiesen werden. Es hat also offenbar eine Condensation stattgefunden, die Isolierung des freien Condensationsproduktes erscheint der grossen Zersetzlichkeit seiner Salze wegen schwer möglich. Die Analyse der Aluminium-Kupferverbindung lieferte folgende Werte:

I. 0,2165 g Substanz gaben 0,1663 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.
II. 0,1782 g „ „ 0.1361 g „ „ 0,0548 g „
III. 0,4915 g „ „ 0,1242 g Cu_2S u. 0,0667 g Al_2O_3.
IV. 0,4762 g „ „ 0,1190 g Cu_2S.

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.
C 20,95%	C 20,83%	Cu 20,1%	Cu 20,0%
H 3,3%	H 3,4%	Al. 7,2%	

2) Condensation von Aluminiumacetylaceton mit Oxalester.

a) Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das Aluminiumacetylaceton wurde am zweckmässigsten aus frischgefälltem Aluminiumhydroxyd und Acetylaceton [1]) dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde das mit heissem Wasser gut ausgewaschene, feuchte Aluminiumhydroxyd mit überschüssigem Acetylaceton versetzt, das Gemenge einige Tage stehen gelassen, und dann die Flüssigkeit, welche meist noch etwas Aluminiumhydroxyd enthielt und deshalb schwer zu filtrieren war, von den Krystallen abgegossen. Durch Lösen in siedendem Aether, filtrieren der ätherischen Lösung und Abdunsten des Lösungsmittels wurde das reine Aluminiumacetylaceton vom Schmelzpunkt 193—194° erhalten. Nach fünftägigem Stehen waren aus 20 g Acetylaceton 8 g der Aluminiumverbindung entstanden.

b) Condensation.

Die Condensation wurde mit festem Natriumäthylat in ätherischer Lösung derart vorgenommen, dass auf ein Molekül Aluminiumacetylaceton sechs Moleküle Natriumäthylat und Oxalester trafen. Nach der Gleichung

$$(C_5H_7O_2)_3\,Al + 6NaOC_2H_5 + 6C_6H_{10}O_4 = 12C_2H_6O + (C_{13}H_{13}O_8)_3\,Al\,Na_6$$

sollte sich eine Aluminium-Natriumverbindung von obiger Zusammensetzung bilden. Nach dem Hinzufügen der ätherischen Lösung des Aluminiumsalzes färbt sich die Flüssigkeit rotgelb und es fällt nach einiger Zeit ein schön orangerot gefärbter Niederschlag aus. Die Ausbeute war eine gute; es wurden aus 5 g Aluminiumacetylaceton 16 g des Natriumsalzes erhalten d. i. 88% der Theorie. Die Anwesenheit von Aluminium konnte qualitativ nachgewiesen werden. Das Salz war in Wasser und Alkohol löslich, konnte aber aus keinem

1) Urbaine, Debierne C. r. 129. 300.

dieser Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Die wässrige Lösung gab beim Versetzen mit überschüssigem, reinen Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung einen braunroten Niederschlag, der in Alkohol löslich war und sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren liess. Das Produkt hinterlässt beim Glühen auf dem Platinblech Aluminiumhydroxyd. Mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid entstehen nach längerem Stehen geringe Mengen eines gelben Niederschlags.

Nach wiederholten Versuchen erwies sich nachstehende Methode der Zersetzung des Natrium-Aluminiumsalzes als die zweckmässigste.

Der Körper wurde im Scheidetrichter mit Aether überschichtet und Schwefelsäure hinzugefügt, die soweit verdünnt war, dass sie sich bei weiterem Zusatz von Wasser nicht mehr erwärmte. Es wurde dann nicht zu lange Zeit kräftig umgeschüttelt, die gelbrot gefärbte ätherische Schicht abgehoben, durch ein trockenes Filter filtriert und der Aether im Vakuum abgedunstet. Es hinterblieb ein rotes Öl, in welches schön gelb gefärbte Krystalle eingebettet waren. Diese wurden abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Aus 10 g der Natrium-Aluminiumverbindung konnten so 0,8 g des ungereinigten Produktes isoliert werden. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Äther leicht, in Ligroin und Gasolin schwer löslich. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit wässrigem Hydrazinhydrat trat zuerst Rot- dann Gelbfärbung ein. Kupferacetat schied aus der alkoholischen Lösung einen rotbraunen Niederschlag ab. Mit Silbernitrat und Natriumacetat entstand ein gelbweisser, mit Bleiacetat ein schön hellroter Niederschlag. Alkoholische Salzsäure bringt keine merkliche Veränderung hervor. In Alkalien ist der Körper mit orangeroter Farbe löslich. Er zeigt intensiv rote Eisenchloridreaktion und fällt aus Benzol in glänzenden, goldgelben Blättchen aus. Das reine Produkt schmilzt bei 101—102°.

0,1350 g Substanz gaben 0,2586 g CO_2 und 0,0634 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{16}O_8$.	
C 52,0%.	C 52,25%.
H 5,33%.	H 5,25%.

Die Formel lautet demnach:

$COOC_2H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_2 . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5$.

Das von den gelben Krystallen abgesaugte Öl wurde in ätherischer Lösung mit Kupferacetatlösung geschüttelt. Dabei entstand in geringer Menge ein braungrünes Kupfersalz, das sich aus Alkohol umkrystallisieren liess, beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure aber kein krystallinisches Produkt, sondern wiederum einen roten öligen Körper lieferte.

3) Condensation von Ferriacetylaceton mit Oxalester.

Dieselbe wurde in den gleichen Molekülverhältnissen, die beim Aluminiumacetylaceton angegeben sind, ausgeführt. Die Ferriverbindung wurde nach der Claisen'schen Methode aus Acetylaceton und konzentrierter Eisenacetatlösung dargestellt. Als Lösungsmittel wurde über Natriumdraht getrocknetes Benzol angewandt. Die Lösung färbte sich nach dem Zusammenbringen der Komponenten tief dunkelbraun und es fiel nach kurzem Stehen in reichlicher Menge ein kaffeebraun gefärbter amorpher Niederschlag aus, der sich nach dem Abfiltrieren an der Luft rasch dunkel verfärbte. Eisen und Natrium konnten qualitativ nachgewiesen werden. Dieser Niederschlag wurde nun im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure und Äther geschüttelt. Dabei färbte sich der Äther zunächst tief dunkelrot. Er enthielt eine Ferriverbindung, denn der rote Firniss, der nach dem Verdunsten des Äthers zurückblieb, gab beim Veraschen und Glühen einen braunroten Rückstand von Eisenoxyd. Bei weiterem Zersetzen durch andauerndes Schütteln mit verdünnter, oder kürzeres Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, ging die tief-

rote Farbe des Äthers in Gelbrot über, und man erhielt nach dem Abdunsten des Äthers der Hauptsache nach ölige Produkte, aus denen aber das gleiche krystallinische Produkt auskrystallisierte, welches unter 2) beschrieben ist. Das Rohprodukt schmolz bei 98—99°, die Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften waren die gleichen, wie unter 2) angegeben wurde. Die Ausbeuten waren aber ungünstiger, als bei Anwendung von Aluminiumacetylaceton.

VI. Condensation von Oxymethylchinolinderivaten mit Oxalester.

1) Versuch einer Condensation des α-Oxylepidins mit Oxalester.

Das α-Oxylepidin lässt sich, obwohl es nur sehr schwach saure Eigenschaften hat, mit Oxalester und Natriumäthylat nicht kuppeln. Nach dem Zusammenbringen der Komponenten in absolut alkoholischer Lösung färbt sich die Flüssigkeit gelb, durch Zersetzen mit Schwefelsäure konnte das unveränderte Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen werden.

2) Condensation von Methyllepidon mit einem Molekül Oxalester.

A. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das Methyllepidon wurde nach Knorr[1]) aus α-Oxylepidin durch mehrstündiges Kochen mit Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl dargestellt. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wurde mit Natronlauge versetzt und diese Lösung durch Wasserdampfdestillation von α-Methoxylepidin, welches dabei als farbloses Öl übergeht, befreit.

1) Ann. 236. 69.

Nach zwölfstündigem Erwärmen waren von letzterem Körper, welcher als primäres Produkt bei der Reaktion gebildet wird, nur sehr geringe Mengen vorhanden. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Methyllepidon ab, welches durch Umkrystallisieren aus sehr viel Äther als weisser Körper vom Schmelzpunkt 130—131° rein erhalten wird.

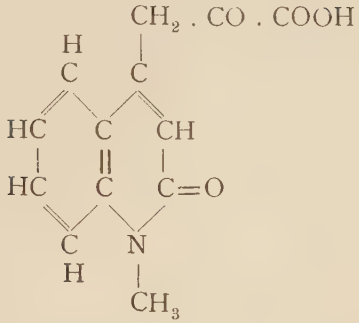
B. Condensation.

Die Condensation wurde mit molekularen Mengen von festem Natriumäthylat und Oxalester ausgeführt. Als Lösungsmittel war der schweren Löslichkeit des Methyllepidons in Äther wegen Benzol gewählt worden. Die Flüssigkeit blieb zunächst farblos und färbte sich erst nach längerem Stehen unter Abscheidung geringer Mengen eines gelblichen Niederschlags gelb. Das Reaktionsgemisch wurde nun eine halbe Stunde am Rückflusskühler erwärmt, beim Erkalten schied sich in reichlicher Menge ein schön hellgelb gefärbtes Natriumsalz ab, welches nach dem Abfiltrieren in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Es schied sich sofort ein weisser Niederschlag in guter Ausbeute ab. Das Produkt zeigte dunkelgrüne Eisenchloridreaktion und war in Wasser, Benzol, Xylol, Methylalkohol, Chloroform und Äther so gut wie unlöslich. Zur Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und diese Lösung dann mit Wasser versetzt. Der Körper krystallisiert in mikroskopisch kleinen, undeutlich krystallinischen Körnchen wieder aus. Er beginnt bei 223° zusammenzusintern und schmilzt bei 228—230°.

0,1546 g Substanz gaben 0,3650 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.
0,1476 g „ „ 7,4 ccm N bei 724 mm Druck u. 17°.

Berechnet für $C_{13}O_4H_{11}N$:	Gefunden:
C 63,67%.	C 63,6%.
H 4,48%.	H 4,7%.
N 5,66%.	N 5,6%.

Die Formel lautet demnach:



Es hat also neben Condensation zugleich eine Verseifung des primär gebildeten Esters stattgefunden. Das Produkt lässt sich auch aus konzentrierten Säuren umkrystallisieren. Dass dabei nicht Salze der betreffenden Säure entstehen, wurde beim Umkrystallisieren aus Salzsäure nach sorgfältigem Waschen durch Fehlen der Chlorsilberreaktion nachgewiesen. In kaustischen Alkalien war der Körper mit gelber Farbe löslich, ebenso in kohlensaurem Alkali und Ammoniak. Durch letztgenannte Eigenschaft unterscheidet sich der Körper vom α-Oxylepidin, das ihm im Schmelzpunkte (222°) nahesteht. Kohlensaures Ammonium wird schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung zersetzt. Dadurch wird der Körper als Säure charakterisiert. Beim Erhitzen im Röhrchen trat oberhalb des Schmelzpunktes lebhafte Zersetzung ein. Es wurden Kohlensäure und Kohlenoxyd abgespalten und es destillierte ein farbloses, rasch erstarrendes Öl, welches durch Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als Methyllepidon charakterisiert werden konnte. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{11}O_4N = C_{11}H_{11}ON + CO + CO_2.$$

Es wurde dann versucht, den Körper durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in absolut alkoholischer Lösung zu verestern. Nachdem die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt war, wurde kurze Zeit am Wasserbade erwärmt und

dann ein trockener Luftstrom durchgeleitet. Beim Verdünnen mit Wasser krystallisiert in feinen, verfilzten, glänzenden Nädelchen ein gelblichweisser Körper aus, welcher die Eisenchloridreaktion der Säure zeigte, in Alkohol leicht, in Benzol schwer und in Äther kaum löslich war. Er schmolz bei 168 bis 170°, zersetzte kohlensaures Ammonium erst beim Erwärmen und stellt offenbar den Äthylester obiger Säure dar.

VII. Anhang.

1) Versuch einer Condensation von Dimethylpyrroldicarbonsäureester mit Oxalester.

Das Ausgangsmaterial wurde nach Knorr[1]) durch Vermengen von Diacetbernsteinsäureester mit Ammoniak in essigsaurer Lösung als weisser krystallinischer Niederschlag vom Schmelzpunkt 90—91° erhalten.

Trotzdem der Körper nur sehr schwach saure Eigenschaften aufweist — sein Natriumsalz wird schon durch Wasser völlig zerlegt — lässt er sich mit festem Natriumäthylat und Oxalester nicht condensieren. Bei dem Condensationsversuch fiel ein äusserst fein verteiltes, schlecht zu filtrierendes Natriumsalz aus, das sich beim Versuch, es in Wasser zu lösen, augenblicklich in den unveränderten Ester zurückverwandelte.

2) Condensationsversuche mit dem Ithakonsäureester (Vorversuche).

a) Condensation mit Oxalester und Natriumäthylat in molekularen Mengen.

Diese wurde mit festem Natriumäthylat in absolut ätherischer Lösung durchgeführt. Es trat intensive Rotfärbung und Abscheidung eines gallertenartigen Niederschlags ein. Dieser wurde in Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefel-

1) B. XVIII. 299.

säure zersetzt. Dabei färbte sich die Lösung violettrot. Durch Ausäthern wurde eine zähe, rote Masse erhalten, deren alkoholische Lösung braune Eisenchloridreaktion zeigte. Beim Kochen mit konzentrierten Alkalien konnte die Abspaltung von Oxalsäure nachgewiesen werden.

b.) Condensation von zwei Molekülen des Esters mit einem Molekül Natriumäthylat.

Beim Zusammenbringen der Komponenten in ätherischer Suspension tritt Dunkel-rotfärbung ein. Nach dem Aufnehmen mit Wasser, Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern hinterblieb ein rotes, zähflüssiges Öl, das intensiv braunrote Eisenchloridreaktion zeigte und ein braungrünes Kupfersalz gab. Für dessen Darstellung und Reinigung werden am vorteilhaftesten die beim Dimethylpyrondicarbonsäureester beschriebenen Methoden angewandt. Aus Benzol mit Gasolin ausgefällt schmilzt das Kupfersalz bei 190—192°.

In beiden Fällen wurde der mangelhaften Reinigungsmethoden wegen die weitere Untersuchung aufgegeben.

3) Condensation von Äthoxycrotonsäureester mit einem Molekül Oxalester (Vorversuch).

Der Aethoxycrotonsäureester wurde nach einer Patentvorschrift der Höchster Farbwerke [1]) durch Erhitzen molekularer Mengen von Acetessigester, Acetylchlorid und Orthoameisensäureester am Wasserbade, Abdestillieren des entstandenen Essigäthers, Entfernen des unveränderten Acetessigesters durch Schütteln der ätherischen Lösung mit konzentrierter Natronlauge und Destillieren in guter Ausbeute (30 g aus 45 g Acetessigester) als öliges, bei Zimmertemperatur krystallinisch erstarrendes Produkt vom Siedepunkte 195° gewonnen.

---

1) B. XXVIII. Ref. 662.

Bei der Condensation, die mit molekularen Mengen von festem Natriumäthylat und Oxalester ausgeführt wurde, trat nach kurzem intensive Rotfärbung auf und es schied sich beim Zusetzen von viel absolutem Äther ein violettrotes Natriumsalz in reichlichen Mengen ab. Aus der ätherischen Mutterlauge konnte ein Bruchteil der unveränderten Ausgangsmaterialien (5 g bei Anwendung von 15 g Aethoxycrotonsäureester) zurückgewonnen werden. Das Natriumsalz war in Wasser und Alkohol mit schön dunkelroter Farbe löslich, die wässrige Lösung des frisch bereiteten Salzes gab mit essigsaurem Phenylhydrazin einen braunroten, flockigen Niederschlag.

Beim Zersetzen der Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure wurde durch wiederholtes Ausäthern ein rotes, öliges Produkt gewonnen, das sich beim Versuch, es durch Vakuumdestillation zu reinigen, zersetzte. Es zeigte dunkelbraune Eisenchloridreaktion und ebenso wie das Natriumsalz den charakteristischen Geruch des Aethoxycrotonsäureesters.

Wenn man das Natriumsalz mit konzentrierter Natronlauge kocht, entfärbt sich die anfangs tiefrote Lösung, und man kann die Abspaltung von Oxalsäure nachweisen.

Da die gebräuchlichen Reinigungsmethoden versagten und diese Untersuchungen kurz vor Abschluss der Arbeit vorgenommen wurden, konnte über den Verlauf der Condensation keine Aufklärung geschaffen werden.

Inhalts-Übersicht.

Seite

A. Einleitung 7
B. Allgemeiner Teil 8
C. Experimenteller Teil 14
I. Methode der Condensationen 14
II. Condensationen mit Mesitenlakton und Isodehydracetsäureester . 15
1) Darstellnng des Ausgangsmaterials 15
2) Condensation von Mesitenlakton mit einem Molekül Oxalester 16
3) „ „ „ „ zwei Molekülen Oxalester 18
4) Condensationsversuch mit Isodehydracetsäureester 19
III. Condensationen mit Dimethylpyron 20
1) Condensation von Dimethylpyron mit einem Molekül Oxalester 20
2) „ „ „ „ zwei Molekülen Oxalester 22
3) Versuch einer Condensation von Dimethylpyrondicarbonsäureester mit Oxalester 24
4) Condensationen von zwei Molekülen Dimethylpyrondicarbonsäureester 27
a) mit einem Molekül Natriumäthylat 27
b) mit zwei Molekülen Natriumäthylat 28
IV. Condensationen mit Dimethylfurandicarbonsäureester 29
V. Condensationen von β-Ketosäureestern und β-Diketonen . . . 32
1) Aluminiumacetessigester 32
2) Aluminiumacetylaceton 34
3) Ferriacetylaceton 36
VI. Condensationen mit Oxymethylchinolinderivaten 37
1) α-Oxylepidin 37
2) Methyllepidon 37
VII. Anhang 40
1) Versuch einer Condensation von Dimethylpyrroldicarbonsäureester 40
2) Condensationen mit Ithakonsäureester 40
3) Condensation von Aethoxycrotonsäureester mit Oxalester . . 41